

УДК 541.64:678.76

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ОЗЕРКОВСКИЙ

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЦЕПИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 XI 1973)

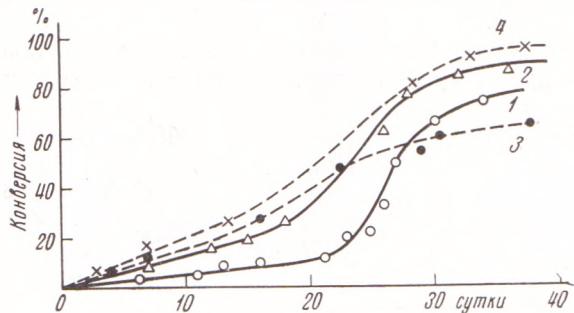
Принято считать (^{1, 2}), что при образовании полиметилметакрилата (ПММА) из мономера происходит только раскрытие двойной связи метилметакрилата (ММА). Однако при исследовании процесса полимеризации MMA методом и.-к. спектроскопии обнаружены факты, которые позволяют думать, что полимеризация не сводится только к взаимодействию по двойной связи, а сопровождается образованием промежуточной, возбужденной макромолекулы, строение цепи которой отличается от молекулярной структуры конечного ПММА. Изменение строения цепи по ходу полимеризации позволяет понять ряд вопросов, связанных с особенностями полимеризации MMA и полимера ПММА, а именно, выделение большого количества тепла на определенной стадии полимеризации MMA — «гель-эффект», низкий тепловой эффект этой реакции, существенное изменение вида кинетических кривых полимеризации MMA в присутствии солей непереходных металлов (^{3, 4}) и малая ударная вязкость ПММА, свидетельствующая о напряженности полимерных цепей. Возможно, что наряду с кинетическими данными, понимание структурных процессов позволит нам в большей мере выявить взаимосвязь этих явлений. Рассмотрим экспериментальные данные.

Проведено изучение кинетики фотополимеризации MMA в блоке в присутствии SnCl_4 ($2 \cdot 10^{-2}$ мол/л) при комнатной температуре методом и.-к. спектроскопии по изменению оптической плотности полосы двойной связи $1635\text{-}1$ и весовым методом (см. рис. 1, 1, 2 соответственно). Из сравнения кинетических кривых 1 и 2 следует, что значительное количество двойных связей входит в полимер, образующийся в ходе полимеризации. Наибольшее количество двойных связей содержится в полимере примерно на 23 сутки полимеризации, когда большая часть мономера уже перешла в полимер. Это, следовательно, означает, что в процессе полимеризации в промежуточной полимерной цепи ПММА накапливаются двойные связи. Это накопление, как видно из рис. 1, происходит до момента гель-эффекта, когда разница кривых образования полимера и превращения двойных связей становится максимальной. Следует отметить, что и.-к. спектр полимеризата до стадии гель-эффекта совпадает со спектром мономера, за исключением поглощения в области карбонильных и гидроксильных групп. Для сравнения на рис. 1 приведены кинетические кривые (литературные данные) термической полимеризации стирола (⁵). В этом случае также наблюдается расхождение кинетических кривых, полученных разными методами.

На рис. 2, 1 показана область валентных колебаний карбонильных и гидроксильных групп в полимеризате MMA ($\sim 15\%$ превращение). На этом же рисунке приведен спектр чистого мономера (рис. 2, 2). Полоса C=O -групп в полимеризате представляет собой широкую полосу, которая является наложением ряда полос. Наиболее интенсивная дополнительная полоса 1710 cm^{-1} совпадает по интенсивности с поглощением C=O -групп

исходного мономера. Столь сильные изменения в этой области спектра позволяют думать, что карбонильная группа принимает активное участие в процессе полимеризации MMA. На это обстоятельство указывает и изменение интенсивности полосы $C=O$ от состава сополимера MMA и стирола (см. рис. 3). Уменьшение интенсивности карбонильных групп с повышением содержания их в сополимере может быть вызвано уменьшением

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA (1, 2) и стирола (3, 4), полученные по расходованию двойных связей (1, 3) и весовым методом (2, 4)



дипольного момента из-за сильного взаимодействия $C=O$ -групп в полимерной цепи.

В процессе полимеризации MMA в области валентных колебаний гидроксильных групп появляется широкая полоса с максимумом 3300 см^{-1} , которая отсутствует в исходном мономере (см. рис. 2). Интенсивность полосы OH-групп изменяется по ходу полимеризации и проходит через максимум около 15% превращения мономера (рис. 4). Такой ход содержания гидроксильных групп наблюдается как при фотополимеризации в

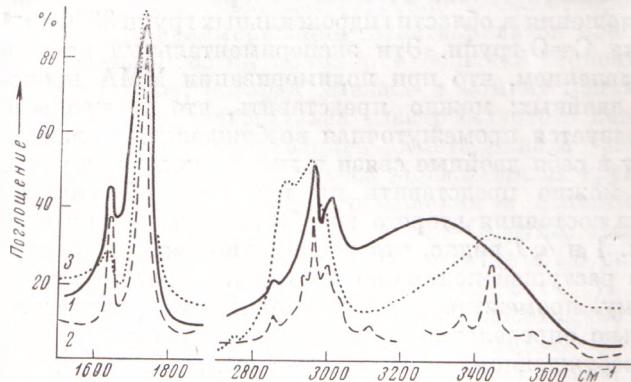


Рис. 2. И.-к. спектры полимеризата MMA (1), MMA (2) и ТГМ-3 (3) в области валентных колебаний $C=O$ - и OH -групп и обертона $C=O$ -, $C=C$ -групп.

присутствии $SnCl_4$, так и при полимеризации инициированной перекисью дициклогексилпероксидикарбонатом при комнатной температуре. Следует отметить, что конечный продукт полимеризации не имеет поглощения в области OH-групп.

Из рис. 2, 2 видно, что MMA наряду с полосой 1730 см^{-1} , обусловленной переходом на первый колебательный уровень $C=O$ -групп, поглощает в области 3442 см^{-1} , соответствующей переходу на второй колебательный уровень (толщина слоя для наблюдения первого обертона карбонильной группы составляла $74\text{ }\mu$). Спектр полимеризата MMA не имеет поглощения в области обертона $C=O$ -групп, т. е. наличие интенсивной полосы в области OH-групп 3300 см^{-1} сопровождается исчезновением полосы обертона карбонильной группы 3442 см^{-1} . Это указывает, что $C=O$ -группа растущей полимерной молекулы уже не имеет второго колебательного уровня (рис. 2, 1). Исследование колебаний в области обертона, наряду с основными колебаниями, позволяет судить об энергетических масштабах возбуждения промежуточной молекулы ПММА. Действительно, если

поглощение в области основного тона C=O-групп растущей полимерной молекулы представляет собой широкую полосу, т. е. первый колебательный уровень возбужден, то уже второго колебательного уровня вообще нет, на что указывает отсутствие поглощения в области обертона этой группы. Следовательно, возбужденное состояние C=O-групп, соответствующее второму колебательному уровню, растущей полимерной молекулы ПММА неустойчиво и проявляет более устойчивое состояние в виде OH-групп.

Таким образом, изучение и.-к. спектров полимеризата MMA приводит к следующему. Расход двойных связей в ходе полимеризации соответству-

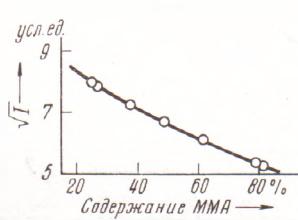


Рис. 3

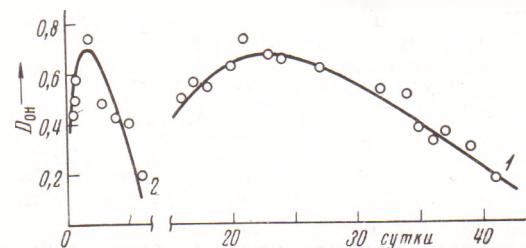


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности C=O-групп от состава сополимера MMA и стиrola

Рис. 4. Изменение D_{оп} в процессе фотополимеризации MMA в ампуле (1) и в токе CO₂ (2)

ет тому факту, что они входят в полимер. Уширение полосы карбонильной группы основного колебательного уровня 1730 см⁻¹ сопровождается одновременно появлением поглощения в области гидроксильных групп 3300 см⁻¹ и исчезновением обертона C=O-групп. Эти экспериментальные данные не согласуются с представлением, что при полимеризации MMA происходит только раскрытие двойных; можно представить, что в процессе полимеризации MMA образуется промежуточная возбужденная молекула ПММА, которая включает в себя двойные связи и гидроксильные группы. Масштабы возбуждения можно представить из того, что образование OH-группы происходит из состояния второго колебательного уровня карбонильных групп. Из рис. 1 и 4, 1 видно, что накопление двойных связей и гидроксильных групп в растущей полимерной молекуле идет до стадии гель-эффекта. По-видимому, промежуточная полимерная макромолекула может «удерживать» только определенное количество структурных единиц, соответствующих возбужденному состоянию. В дальнейшем происходит резкое уменьшение числа двойных связей и снижение интенсивности полосы OH-групп. В этот период происходит внутримолекулярная перегруппировка цепи ПММА, сопровождающаяся большим выделением энергии (гель-эффект), и макромолекула приобретает свое обычное строение.

Полоса 3365 см⁻¹ соответствует переходу на второй колебательный уровень C=C-групп (рис. 2, 2). Если колебание C=C-групп было бы даже гармоническим, то ему соответствовала бы частота первого обертона только 3270 см⁻¹ (валентное колебание группы C=C 1635 см⁻¹). Разница в частотах обертона наблюдаемого (3365 см⁻¹) и в случае гармонического осциллятора (3270 см⁻¹) C=C-групп составляет 95 см⁻¹. Это указывает на сильное взаимодействие возбужденных групп в молекуле MMA и на то, что состояние связи C=C в скелете полимерной цепи ПММА отличается от обычной связи C-C. В свою очередь это приводит к напряженности полимерных цепей и низкой ударной вязкости ПММА.

Кроме прямых доказательств, указывающих на существование при полимеризации промежуточного возбужденного состояния ПММА, сущест-

вуют, на мой взгляд, экспериментальные данные, которые могут быть также связаны с изменением строения цепи в ходе полимеризации. Так, при радикальной полимеризации ММА и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) в растворителях (60% раствор ММА и 54% ТГМ-3 в бензole) наблюдается увеличение теплового эффекта, соответственно, на ~20 и ~30% относительно полимеризации чистых мономеров*. Процесс полимеризации ММА в присутствии ряда солей непереходных металлов, фосфорной кислоты, диацетилацетонаттрифторацетата марганца(III) проходит с большей скоростью и без гель-эффекта^(3, 4, 6, 7). К сожалению, никаких структурных исследований в литературе не проводилось. Проведение фотополимеризации ММА в присутствии SnCl_4 в токе CO_2 приводит к ускорению процесса полимеризации. При этом в И-К спектре наблюдается уширение полосы карбонильных групп, появляется полоса гидроксильных групп, однако содержание OH-групп в полимеризате, как и вся кинетическая кривая, сдвинуты в сторону меньших времен полимеризации (см. рис. 4, 2). Особенности полимеризации ММА в перечисленных выше условиях обусловлены, по-видимому, тем, что все эти факторы существенно влияют на состояние возбужденной промежуточной полимерной цепи ПММА.

Можно ли зафиксировать промежуточное состояние цепей ПММА? Известно, что в ходе полимеризации диметакрилатов происходит образование пространственных полимеров. Химические сшивки жестко фиксируют не равновесную молекулярную структуру полиметакрилатных цепей, а структуру цепей, соответствующую локальному разогреву, который сопровождается присоединением мономерного звена к активному центру растущей полимерной молекулы⁽⁸⁾. В дальнейшем химические сшивки сетчатого полимера затрудняют процесс релаксации и тем самым «замораживают» неравновесное строение полиметакрилатных цепей. Следовательно, при полимеризации диметакрилатов благодаря образованию пространственной сетки полимер в большей степени сохраняет молекулярную структуру, которая имела место в момент полимеризации.

На рис. 2, 3 представлен спектр сетчатого полимера, который получен радикальной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3). Из рисунка видно, что полоса карбонильных групп несколько расширена, наблюдается интенсивное поглощение в области OH-групп 3500 см^{-1} и слабо выражен первый обертон C=O-групп. Необходимо отметить сильное смещение полосы OH-групп в сетке 3500 см^{-1} по отношению к ее положению в полимеризате ММА (3300 см^{-1}). Учитывая смещение полосы гидроксильной группы, можно сказать, что спектр этой области полимерной сетки на основе ТГМ-3 совпадает со спектром полимеризата ММА (ср. кривые 1 и 3 рис. 2). Следовательно, трехмерная сетка гомополимера ТГМ-3 в какой-то мере фиксирует промежуточное состояние полиметакрилатных цепей, которые в случае линейного аналога этого полимера (ПММА) претерпевают в дальнейшем структурные превращения.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
16 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
² П. Г. Гладышев, К. Л. Гибов, Полимеризация при глубоких стадиях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968. ³ В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., т. A13, 1305 (1971). ⁴ М. Б. Лагинов, Б. М. Абу-Эль-Хаир и др., Высокомолек. соед., т. A15, 504 (1973). ⁵ А. Л. Бортничук, Тр. VI Сибирск. совещ. по спектроскопии, «Наука», 1973, стр. 117. ⁶ Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова и др., ДАН, т. 209, 380 (1973). ⁷ А. Ф. Николаева, К. В. Белогородская и др., Высокомолек. соед., т. B13, 837 (1971). ⁸ Б. В. Озерковский, В. П. Рощупкин, Высокомолек. соед., т. A12, 784 (1970).

* Автор выражает благодарность О. А. Эдельштейн и З. А. Карапетян за предоставление экспериментальных данных по полимеризации (ММА и ТГМ-3) в растворителях.